

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05234437 A**

(43) Date of publication of application: **10.09.93**

(51) Int. Cl

H01B 13/00
// H01B 12/04

(21) Application number: **04033632**

(22) Date of filing: **20.02.92**

(71) Applicant: **SUMITOMO METAL IND LTD**

(72) Inventor:
ENDO AKIHIKO
NISHIKIDA SHUNICHI
TANOGAMI SHUJI
FUKUSHIMA KENSUKE

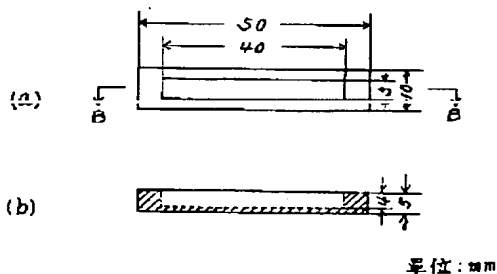
**(54) MANUFACTURE OF OXIDE
SUPERCONDUCTIVE WIRE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To get a high-density superconductive wire excellent in Jc property.

CONSTITUTION: Calcined oxide superconductor powder is put in a ball-shaped silver vessel, whose top is opened as shown in the Figure, and is dissolved. Next, the dissolved superconductor is hardened by annealing, and then the opening of the vessel is covered with a silver plate, and it is processed by rolling or the like, the vessel and all, into a line material. In the case of a Bi oxide superconductor, it is preferable to put the dissolution temperature at 860-910°C and make the cooling after dissolution the annealing at 20°C to at least 820°C. Hereby, the a silver wire high in charge density and orientation and excellent in Jc property as compared with a powder tube method can be gotten. Especially, this is suitable for the manufacture of a Bi oxide superconductive wire.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-234437

(43) 公開日 平成 5 年(1993) 9 月10日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I.	技術表示箇所
H01B 13/00	565	D 8936-5G		
// H01B 12/04	ZAA	8936-5G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-33632

(22) 出願日 平成 4 年(1992) 2 月20日

(71) 出願人 000002118
住友金属工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番33号

(72) 発明者 遠藤 昭彦
大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番33号住
友金属工業株式会社内

(72) 発明者 錦田 俊一
大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番33号住
友金属工業株式会社内

(72) 発明者 田ノ上 修二
大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番33号住
友金属工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 穂上 照忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物超伝導線材の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高密度でJc特性に優れた超伝導線材の製造。

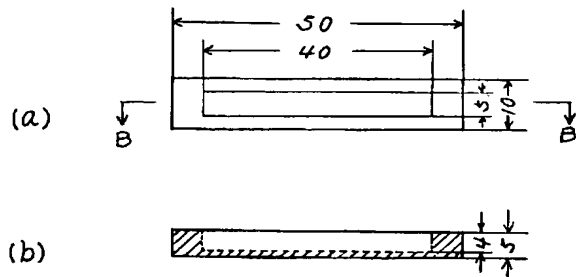
【構成】 下記の工程からなる酸化物超伝導線材の製造方法。

① 仮焼した酸化物超伝導粉末を図示のような上部が開口したボート状の銀容器に入れて溶解する。

② 溶解した超伝導体を徐冷して凝固させた後、容器の開口部を銀板で覆い、容器ごと圧延等で加工して線材とする。

Bi系酸化物超伝導体の場合は、溶解温度を 860～910℃、溶解後の冷却を少なくとも 820℃まで20℃/hr 以下の徐冷とするのがよい。

【効果】 従来のパウダーインチューブ法に較べて充填密度および配向性が高く、Jc特性に優れた銀シース線材が得られる。特に、Bi系酸化物超伝導線材の製造に好適である。



単位: mm

【特許請求の範囲】

【請求項1】 仮焼した酸化物超伝導体粉末を上部が開口したボート状の銀容器に入れて溶解し、徐冷して凝固させた後、容器の開口部を銀板で覆い、容器ごと加工して線材とすることを特徴とする酸化物超伝導線材の製造方法。

【請求項2】 酸化物超伝導体がBi系酸化物超伝導体であり、溶解温度を860～910℃、溶解後の冷却を少なくとも820℃まで20℃/hr以下の徐冷とすることを特徴とする請求項1の酸化物超伝導線材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、酸化物超伝導体の線材を製造方法であって、特に、高い超伝導臨界電流密度(Jc)を有するBi系酸化物超伝導体の銀シース線材を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、液体窒素温度以上の超伝導臨界温度(Tc)を持つ酸化物超伝導体が発見され、現在実用化に向けて様々な研究が行われている。特に、Bi系超伝導体は、銀チューブの中に超伝導性粉末を詰めてダイス伸線、ロール圧延などにより比較的容易に線材(銀シース線材)とすることができる物質であり、超伝導コイルなどへの応用が期待されている。

【0003】 これまでに知られている上記の銀シース線材は、以下に示すように殆どが超伝導性粉末を原料とし、いわゆるパウダーインチューブ法で製造するものである。

【0004】 J J A P Vol. 29, No. 3, pp. L456-458に紹介されているのは、Bi₂O₃、PbO、SrCO₃、CaCO₃、CuOの酸化物および炭酸塩の原料粉末を、Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.84:0.34:1.91:2.03:3.06の原子比に秤量し混合したのち、仮焼して得た粉末を銀チューブに充填し、伸線、圧延によりテープ状の線材とし、更に810～830℃で100時間熱処理して超伝導線材を作製する方法であり、この線材は77Kで 2.36×10^4 A/cm²のJcを持つと報告されている。J J A P Vol. 29, No. 7, pp. L1066-1068には、上記粉末の他にAg₂Oを用い、原子比でBi:Sr:Ca:Cu:Ag=2:2:1:2:0.8に配合し、この原料粉末を仮焼し、上記文献に記載の方法と同様に仮焼粉末を銀チューブに充填して線材にした後、熱処理をして超伝導線材を作製する方法が報告されている。

【0005】 一方、超伝導粉末のかわりに原料酸化物の融液をシース材となる金属容器内に注入凝固させて複合ビレットを形成し、このビレットを減面加工し、銀シース線材を製造する方法が特開平2-109219号公報に提案されている。この方法によれば超伝導体の相対密度を70～80%から99.9%増加させることができ、その結果、Jcが向上するという。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 通常のパウダーインチューブ法により製造した銀シース線材は、ゼロ磁場中では高いJcを示すが、磁場中においては急激なJcの低下が見られる。この原因として以下の点が挙げられる。

【0007】 ① 配向性が低い。

【0008】 Bi系超伝導体は配向性の高い構造を持ち、従ってJc特性についても強い異方向を持つ。特にa-b面方向に電流が流れ易い。従って、a-b面に配向した材料では優れたJc特性を示し、この配向性の高い材料は磁場中でのJcも大きい。しかし、パウダーインチューブ法で製造した線材は、この配向性が低いため、特に磁場中でのJcが低い。

【0009】 ② 銀チューブに充填される超伝導酸化物粉末の密度が小さい。

【0010】 本発明者らの実験結果によれば、銀チューブに充填した時の原料粉末の充填密度は理論密度の約30%であり、伸線、圧延後でも約60%である。充填密度が小さいと超伝導電流のパスが当然小さくなり、Jcが低下し、またJcを律則すると考えられる粒と粒の接触面積(粒界の面積)も小さくなる。

【0011】 前記の特開平2-109219号公報の発明では、上記②の低密度の問題を融液をシース材に注入して凝固させることで解決している。ところが、この方法では凝固時点で超伝導体の粒はランダムに成長し、前記①の配向性改善はできない。また、予めるつば等で溶解した融液を別の容器(シース材)に注入するため、融液温度を1100℃というように高くしなければならない。そうするとBi系、特に(2212)相の線材を作製する場合、不純物(例えばSr-Ca-Cu-O)の生成が促進され、最終的な銀シース線材とした時の微細組織中に多くの不純物が固まって存在し、Jc特性を劣化させる可能性が高い。

【0012】 本発明の目的は、前記の低密度の問題と配向性の問題を同時に解決し、Jc特性に優れた超伝導線材を得ることが可能な製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記の工程からなる酸化物超伝導線材の製造方法を要旨とする。

【0014】 ① 仮焼した酸化物超伝導体粉末を上部が開口したボート状の銀容器に入れて溶解する。

② 溶解した超伝導体を徐冷して凝固させた後、容器の開口部を銀板で覆い、容器ごと加工して線材とする。

【0015】 酸化物超伝導体がBi系酸化物超伝導体の場合は、溶解温度を860～910℃、溶解後の冷却を少なくとも820℃まで20℃/hr以下の徐冷とするのがよい。線材にする時の加工は、プレス、ロール圧延、あるいはこれらの組合せである。

【0016】

【作用】 本発明は、主に下記の知見を基にしてなされたものである。即ち、

(1) 配向性を高めるには、シースとなる銀(母材)から

配向した組織を持った超伝導体を使うのがよい。

【0017】(2) 銀(母材)の上で超伝導体を溶解し、徐冷して凝固させると(1)の配向した組織が得られる。このような溶解、徐冷は、図1に示すような上部が開いたボート状の銀容器(以下、単に「銀ボート」と記す)を使用することによって実現できる。

【0018】(3) 超伝導体の仮焼粉を一旦溶解することで、粉末充填方法と比較してはるかに高密度の線材を製造することができる。

【0019】本発明の製造法に適する材料は、酸化物超伝導体の中で特にBi系超伝導体であり、更にその中でも $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ の組成をもつ、いわゆる Bi(2212) 相が最適である。Bi(2212)相は、出発原料の配合組成を $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=2:2:1:2$ と、最終組成と同じにしておけば、溶解、凝固等の工程を経た後でも(2212)相を主相とする超伝導体になるからである。

【0020】仮焼粉末の溶解を銀ボート中で行う主な理由は下記の2つである。

【0021】① Bi(2212)相は、銀面に沿って a b 面方向に生成し易い。従って、底部が平面状のボート内で溶解し凝固させれば、全ての原料がボート面に平行に a b 面配向で成長する。これは線材にするために行う圧延、プレス等の加工方向と同じ方向であるから、最終の線材はきわめて配向性の高い組織となる。このような作用効果は、先に掲げた特開平 2-109219 号公報に示されるように、別の容器(例えば白金するつぼ)で溶解した融液を深いチューブ状の銀容器に注入して凝固させる方法では、全く期待できない。

【0022】② Bi(2212)相の熔融、凝固の過程で酸素供給が不足すると、 J_c 特性を劣化させる Bi(2201)相の生成が促進される。本発明方法のように、開口面の広い銀ボートを使用すれば、例えばチューブに詰めて溶解する場合より、溶融体が外気と接触する面積が広くなり、酸素の供給不足が回避でき、Bi(2201)相の生成を抑制することができる。

【0023】熔融温度を酸化物超伝導体の融点付近、Bi(2212)相の場合は $860^\circ\text{C}\sim 910^\circ\text{C}$ 、にすることによって、熔融凝固後の不純物相の増加を防ぐことができる。また、熔融後、凝固が完了する温度、Bi(2212)相の場合は 820°C 、まで徐冷することにより、粒成長が促進させ、配向性が高くなる。この徐冷の速度としては、Bi(2212)相の場合は $20^\circ\text{C}/\text{hr}$ 以下の遅い速度が適当である。なお、 820°C 以下では冷却速度があまりに遅くなると超伝導相が分解して非超伝導相になるので、炉冷または急冷するのがよい。

【0024】原料粉末を収容した銀ボートを、例えば電気炉に入れて上記のような溶解、凝固の操作を行えば、

溶解温度や冷却速度の正確な調整が可能である。この点も本発明方法の大きな利点の一つである。

【0025】一旦溶解した原料が凝固した後は、原料の収縮によって生じたボート上部の空間を切削して除去した後、ボートの上面開口を銀板で覆って線材加工工程に付す。銀板で覆うのは、圧延、プレス等による線材化の際、酸化物超伝導体の剥離を防ぐこと、および線材化後の大気中の水分との反応による経時変化を防止することが目的である。

【0026】

【実施例】原料粉末として Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、CuO の各粉末を用い、これらを原子比で $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=2:2:1:2$ になるように秤量して配合し、乳鉢で混合した。混合粉末を 800°C で 12 時間、大気中で仮焼した後、粉碎混合し、更に 800°C で 12 時間仮焼し、原料粉とした。

【0027】上記の原料粉を、図1に示す銀ボートに充填した。図1の(a)は平面図、(b)は、(a)図の B-B 線断面図である。図示のように、銀ボートは、幅 10mm、長さ 50mm、高さ 5mm で、その内部に幅 5mm、長さ 40mm、深さ 4mm の窪みを有するものである。この窪みに前述の原料粉を充填したボートを酸素気流中(流量: 0.2 リットル/min)において 890°C で 5 時間保持して原料粉を溶解し、粒成長を促進するために 820°C まで毎時 5°C で徐冷し、その後、5 時間で室温まで冷却した。

【0028】熔融、凝固した酸化物は体積が減少し厚さが約 1.5mm になったので、酸化物の高さまで銀ボードの上面を削り、その上に厚さ 1mm の銀板を載せ、ロール圧延により、厚さ 0.1 mm まで圧延してテープ状の銀シース線材を作製した。この線材に 885°C で 10 時間、大気中で加熱して $5^\circ\text{C}/\text{hr}$ で徐冷する熱処理を施した。

【0029】表1は、上記の方法で得た線材(実施例1と2とあるのは同じ製法で2回作製したことを示す)の充填密度、配向度および臨界電流密度(J_c)の測定結果を、従来のパウダーインチューブ法により作製した線材(従来例)と対比して示したものである。密度は Bi(2212)相の理論密度(約 $6\text{ g}/\text{cm}^3$)に対する百分率で示した。配向度はテープ面の X 線回折パターンから得られた(115)面と(008)面の強度を用いて、表1の注に示す値で表した。完全に a b 面に配向した場合、この配向度は 100% になる。

【0030】表1から明らかなように、本発明の実施例では、従来例と比較して密度、配向度ともに向上し、その結果ゼロ磁場での J_c のみならず磁場中での J_c も高い線材が得られている。

【0031】

【表1】

表

区 分	充填密度 (%)	* 配向度 (%)	臨界電流密度 Jc	
			ゼロ磁場	4.2K
従 来 例	60.2	86.1	3.2×10^5	2.7×10^4
実施例 1	74.3	92.0	4.5×10^5	5.4×10^4
実施例 2	73.2	92.1	4.5×10^5	5.3×10^4

(注) * 配向度 = $\frac{(008)}{(008) + (115)} \times 100$ (%)

【0032】

【実施例 2】下記の条件以外は実施例 1 と同じ方法で線材を作製し、臨界電流密度に及ぼす溶解温度の影響を調べた。その結果を表 2 に示す。

【0033】① 溶解温度：表 2 に示すように、850℃から 930℃まで変化させた。溶解時間は 5 時間とし、820℃まで 5℃/hr で徐冷した。

② 線材の熱処理：885℃で 10 時間、大気中で加熱し、徐冷した。

【0034】表 2 に示すとおり、溶

た場合（比較例 1）では、原料粉末が 50℃としパウダーインチューブ法により作製した従来例と同等程度の Jc しか得られていない。一方、比較例 1 のように溶解温度が 920℃以上になると、熔融凝固した酸化物の組織中に不純物相の固まり（20 μm 以上）が多く観察され、Jc 特性も劣化している。

【0035】

【表 2】

表 2

区 分	溶解温度 (℃)	臨界電流密度 Jc [A/cm ² , 4.2K]		
		ゼロ磁場	1 Tesla	4 Tesla
比較例 1	850	3.1×10^5	2.7×10^4	2.0×10^4
実施例 3	860	3.3×10^5	2.9×10^4	2.3×10^4
" 4	870	3.4×10^5	3.0×10^4	2.5×10^4
" 5	890	4.5×10^5	5.4×10^4	4.1×10^4
" 6	910	4.0×10^5	4.8×10^4	3.9×10^4
比較例 2	920	2.9×10^5	2.6×10^4	1.8×10^4
" 3	930	2.7×10^5	2.2×10^4	1.4×10^4

【0036】

【実施例 3】原料粉溶解後の冷却速度を変えて線材を作製し、Jc 特性に及ぼす冷却速度の影響を調べた。基本条件は実施例 1 と同じとし、線材化後の熱処理は実施例 2 と同条件とした。調査結果を表 3 に示す。

【0037】冷却速度を 50℃/hr と大きくしたもの（比

較例 4）では、ゼロ磁場では高い Jc が得られたが、磁場中での特性は表 1 の比較例 1 と同程度である。これは高い配向性が得られなかったためである。

【0038】

【表 3】

表 3

区 分	冷却速度 (°C/hr)	臨界電流密度 J_c [A/cm ² , 4.2K]		
		ゼロ磁場	1 Tesla	4 Tesla
実施例 7	5	4.5×10^5	5.4×10^4	4.1×10^4
" 8	20	4.2×10^5	5.1×10^4	4.0×10^4
比較例 4	50	4.1×10^5	2.6×10^4	1.9×10^4

【0039】

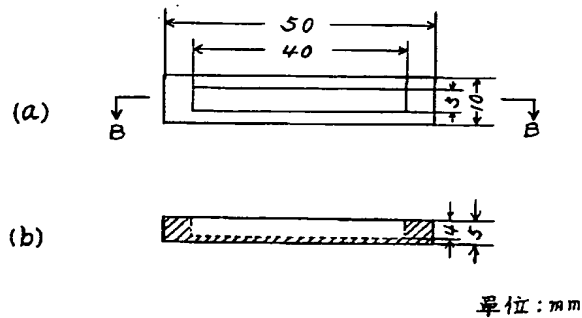
【発明の効果】本発明の方法によれば、高密度で配向性も大きく、従って、優れた J_c 特性を持つ銀シース超伝導線材が製造できる。この方法は、臨界温度 (T_c) の高い

Bi系酸化物超伝導線材の製造に特に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いた銀ボートのサイズを示す図で、(a)は平面図、(b)は (a)図のB-B線断面図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 福島 謙輔

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内